

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98085 / AB	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR99/01378	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10/06/1999	Date de priorité (jour/mois/année) 22/06/1998
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB F01N3/02		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.



2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 4 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 30/12/1999	Date d'achèvement du présent rapport 23.10.00
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Zebst, M N° de téléphone +49 89 2399 7313 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01378

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après *(les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.)* :

Description, pages:

1-15 version initiale

Revendications, N°:

1-25 reçue(s) le 23/06/2000 avec la lettre du 21/06/2000

Dessins, feuilles:

1/4-4/4 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

☐ de la description, pages :

☐ des revendications, n°s :

☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/01378

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-25
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-25
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-25
	Non : Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Concernant le point V

1. Le critère de l'applicabilité industrielle (article 33(4) PCT) est manifestement satisfait vu la nature de l'objet de l'invention.

2. Il est fait référence aux documents suivants:

D1:EP-A-0758713

D2:WO-A-9728358

3. Revendication 1

3.1. Nouveauté

Le document D1, qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, montre (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document):

*un **procédé** de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre (7) placé dans un circuit d'échappement (3) d'un moteur à combustion interne (1) (voir abrégé - figure 1) caractérisé en ce que la combustion des dites particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement du dit moteur (voir colonne 4, ligne 50 - colonne 5, ligne 9; colonne 6, ligne 56-58; colonne 7, ligne 52-56).*

L'objet de la revendication 1 diffère donc de ce document D1 connu en ce que , *les dites particules aient étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.*

L'objet de la revendication 1 est donc nouveau (article 33(2) PCT).

3.2. Activité inventive

a. Le problème objectif que se pose l'homme de métier est un abaissement de la température de combustion des particules carbonées.



- b. Or le document D2 nous montre un procédé qui permet un abaissement de la température de combustion des particules carbonées recueillies sur le filtre, en introduisant dans le gaz d'échappement un catalyseur à base d'un métal du groupe de platine (voir page 9, ligne 7-20; page 10, ligne 11-19; page 28, ligne 3-17). Les figures 1-3 nous montrent bien que les particules carbonées sont déjà associées au catalyseur d'oxydation avant leur introduction dans le filtre (30), en d'autres mots le catalyseur d'oxydation estensemencé avant la combustion des particules (voir page 11, ligne 21-24). De plus, il est clairement indiqué dans ce document D2 la volonté d'optimiser la température de fonctionnement en diminuant le "balance point" (abaisser la température de combustion des particules carbonées) du filtre (30) (voir page 16, ligne 1-27). Le document D2 montre donc un procédé de préparation (donc préalable) à une combustion des particules carbonées. Or le document D1 nous présente justement un procédé pour brûler ces particules carbonées au moyen de dioxyde d'azote généré au sein d'un catalyseur de conversion situé en amont du filtre.
- c. La combinaison des documents D1 et D2 est évidente, car elle permet de résoudre le problème posé. Le procédé obtenu par cette combinaison est identique au procédé de la revendication 1 et les résultats obtenues sont également identiques, car l'identité des moyens équivaut à l'identité des résultats. La valeur de l'abaissement de température ne joue ici aucun rôle, car il convient pour l'homme de métier, dans un premier temps, de combiner les documents D1 et D2, et de faire ensuite des essais et des tests pour optimiser le procédé ainsi obtenu en fonction du cahier des charges.
- d. Si des résultats techniques surprenant devaient effectivement se produire, soit ils seraient également obtenus par le procédé obtenu de la combinaison des documents D1 et D2, soit ils seraient le résultat que d'étapes de procédé supplémentaires ou particulières par rapport au procédé obtenu par la combinaison des documents D1 et D2 et donc également en raison d'étapes supplémentaires ou particulières par rapport au procédé de la revendication 1. Pour l'instant, aucune caractéristique de la revendication 1 ne permet de faire la différence à ce niveau par rapport au procédé découlant de la combinaison des documents D1 et D2.

- e. En conclusion, le procédé selon la revendication **1** ne se pose pas sur une activité inventive au sens de l'article 33(3) PCT.

4. Revendications indépendantes

Les revendications dépendantes **2 à 25** ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définisse un objet qui satisfasse aux exigences du PCT en ce qui concerne l'activité inventive, et ce pour les raisons suivantes:

a) Revendications 2 à 6

Les caractéristiques de ces revendications, qui font référence aux types de catalyseurs d'oxydation que l'on pourrait mettre en oeuvre ainsi qu'à leurs utilisations dans le procédé, sont connues en soi de l'état de la technique et notamment du document D2 (voir page 28, ligne 3 - page 31, ligne 5). Elles ne peuvent donc pas définir une quelconque activité inventive.

b) Revendications 7 à 9

Les caractéristiques de ces revendications sont connues en soi du document D2 (page 28, premier paragraphe).

c) Revendication 10

Les caractéristiques de la revendication **10** sont connues en soi du document D2 (voir page 17, ligne 15-24).

d) Revendication 11

Les caractéristiques de la revendication **11** sont connues en soi du document D1 (voir colonne 17, ligne 24-44).

e) Revendications 12 à 25

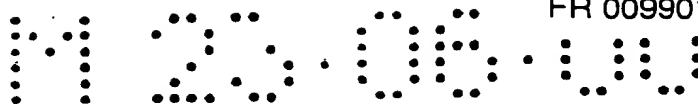
Les caractéristiques de ces revendications sont connues en soi des documents D1 et/ou D2 ou sont de simples alternatives aux procédés présentés dans ces documents.

Concernant le point VII

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1 et D2 et ne cite pas ces documents.

Concernant le point VIII

Dans un souci de clarté et de constance de terminologie (Règle 10.2 PCT), si par le terme "oxydation" des particules on entend "combustion" de celles-ci et vice versa, un seul de ces deux termes devraient être utilisé pour décrire l'invention.



REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites
5 particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.

10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation desdites particules comprend au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, les alcalins, les alcalino-terreux tels que le manganèse, le fer, le cuivre, le sodium, le nickel, le scandium et les terres rares.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation desdites particules est un composé contenant au moins une terre rare.

20 4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la terre rare est choisie parmi le cérium, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme, le lanthane et leurs mélanges.

25 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que le composé contenant au moins une terre rare comprend du cérium en mélange avec au moins un autre élément choisi parmi le zirconium, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition comme les éléments des colonnes IB, VIIA et VIII de la classification périodique, notamment le cuivre, le manganèse et le fer.

30 6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que le ou les élément(s) sont présent(s) dans le catalyseur indépendamment l'un de l'autre sous la forme de leur oxyde respectif ou non.

35 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation ayant servi à ensemencler les particules carbonées y est incorporé via l'introduction d'un de ses dérivés tels qu'un sel, sol ou complexe organique dans le carburant.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation ayant servi à ensemencler les particules carbonées y est incorporé via son introduction soit dans l'air à l'admission du moteur, soit dans le circuit de recirculation des gaz d'échappement (RGE) soit à l'échappement lui même en amont du filtre à particules.



9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la teneur en catalyseur d'oxydation atteint au niveau des particules carbonées, un niveau compris entre 0,1 % et 30 %, de préférence entre 0,1 % et 15 % exprimé en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la particule carbonée.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la teneur en catalyseur d'oxydation est au moins de 0,5 % et de préférence au moins de 2 % exprimé en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la particule carbonée.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées est ajustée par un changement du réglage du moteur opéré de façon continue ou discontinue de manière à forcer le brûlage des particules carbonées collectées sur le filtre.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées est générée par voie catalytique.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 caractérisé en ce que l'on génère le dioxyde d'azote par conversion catalytique du monoxyde d'azote.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée dans une étape préliminaire à l'oxydation des particules carbonées.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée par mise en contact du gaz d'échappement avec un catalyseur de conversion, CC, du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote présent sur un support qui est placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder et au travers duquel passe ledit gaz d'échappement.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 ou 13 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée de manière concomitante à l'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote ainsi formé.



18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que la conversion catalytique du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est réalisée au niveau du filtre sur lequel sont collectées les particules carbonées à oxyder.

5 19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le catalyseur permettant la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est présent au niveau du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

20. Procédé selon l'une des revendications 10 et 12 à 19 caractérisé en ce que le catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est choisi parmi ceux à base de platine, palladium, ruthénium,
10 rhodium et leurs mélanges comme les oxydes métalliques du groupe du platine tel que l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 ou analogue ainsi que les oxydes simples ou mixtes tels que les oxydes de métaux de transition comme ceux à base de cérium et/ou de manganèse tels CeO_2 , Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et les systèmes perovskites.

15 21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que le catalyseur est déposé sur un support du type alumine, titane, silice, zéolithe sous une forme pure ou dopée.

22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé en ce que le catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est à base
20 de platine déposé sur de l'oxyde de titane dopé au lanthane.

23. Procédé selon l'une des revendications 12 à 22 caractérisé en ce qu'on associe au catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote un système dit piège à NO_x .

24. Procédé selon la revendication 23 caractérisé en ce que le
25 système est une composition comprenant un support à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de scandium ou de terre rare autre que le cérium et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément choisi parmi les alcalins, les alcalinoterreux et les terres rares ou une composition comprenant une phase supportée contenant du
30 manganèse et au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme et un support à base d'oxyde de cérium d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium.

25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 à 22
35 caractérisé en ce qu'on génère le dioxyde d'azote par passage des gaz d'échappement à travers un support sur lequel est déposé au moins un catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote de manière à générer le dioxyde d'azote qui est ensuite transporté par les gaz

M 23 06 00

17

d'échappement jusqu'à un filtre métallique contenant les particules carbonées à oxyder, localisé en aval du support et à une distance suffisante pour que le dioxyde d'azote entrant en contact avec lesdites particules carbonées soit en quantité suffisante pour assurer efficacement leur oxydation.



PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98085 / AB	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/FR 99/ 01378	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10/06/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 22/06/1998
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remise ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remise ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.



Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.



Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/01378

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 F01N3/02 C10L10/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 F01N C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 758 713 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 février 1997 (1997-02-19) abrégé; figure 1	1-8, 12-23, 25
Y	WO 97 28358 A (PETER HOBLYN JEREMY D ; CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 7 août 1997 (1997-08-07) page 9, ligne 7 - ligne 20	1-8, 12-23, 25
A	page 28, ligne 3 - page 31, ligne 5; figures	9, 10
A	EP 0 835 684 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 15 avril 1998 (1998-04-15) abrégé; figures	1, 12-19
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Sideris, M

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

AB

PCT

= 1 MAR 2000

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DUBRUC, Philippe
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

23 février 2000 (23.02.00)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 98085 / AB

INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no

PCT/FR99/01378

Date du dépôt international (jour/mois/année)

10 juin 1999 (10.06.99)

Date de priorité (jour/mois/année)

22 juin 1998 (22.06.98)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE
National : BR, CA, CN, JP, KR, NO, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

National : HU, MX

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Antonia Muller

no de téléphone (41-22) 338.83.38

3123994

Formulaire PCT/IB/332 (septembre 1997)



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

AB

14 JAN. 2000

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA
COMMUNICATION DE LA DEMANDE
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DUBRUC, Philippe
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 29 décembre 1999 (29.12.99)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98085 / AB		AVIS IMPORTANT
Demande internationale no PCT/FR99/01378	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10 juin 1999 (10.06.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 22 juin 1998 (22.06.98)
Déposant RHODIA CHIMIE etc		

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
CN,EP,JP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
BR,CA,HU,MX,NO

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 29 décembre 1999 (29.12.99) sous le numéro WO 99/67509

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01378

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0758713	A	19-02-1997	JP 9053442 A		25-02-1997
			US 5746989 A		05-05-1998
WO 9728358	A	07-08-1997	AU 2253597 A		22-08-1997
EP 0835684	A	15-04-1998	JP 10159552 A		16-06-1998
			NO 974706 A		14-04-1998
WO 9716632	A	09-05-1997	EP 0859132 A		19-08-1998
EP 0341832	A	15-11-1989	US 4902487 A		20-02-1990
			AT 132940 T		15-01-1996
			DE 68925382 D		22-02-1996
			DE 68925382 T		15-05-1996
			DK 233389 A		14-11-1989
			ES 2081301 T		01-03-1996
			GR 3018800 T		30-04-1996
			IE 71167 B		29-01-1997
			JP 1318715 A		25-12-1989
JP 57030522	A	18-02-1982	JP 1498270 C		29-05-1989
			JP 63047496 B		22-09-1988
JP 09079024	A	25-03-1997	NONE		
US 5501714	A	26-03-1996	US 5693106 A		02-12-1997
			US 5584894 A		17-12-1996
			CA 2214216 A		19-09-1996
			EP 0815185 A		07-01-1998
			JP 11502242 T		23-02-1999
			WO 9628524 A		19-09-1996
			BR 9606909 A		21-10-1997
			CA 2210256 A		18-07-1996
			EP 0802960 A		29-10-1997
			WO 9621708 A		18-07-1996
			AU 2656495 A		21-12-1995
			CA 2191755 A		07-12-1995
			EP 0763080 A		19-03-1997
			WO 9533023 A		07-12-1997
			US 5743922 A		28-04-1996
			AU 5602194 A		08-06-1994
			CA 2149035 A		26-05-1994
			EP 0668899 A		30-08-1995
			JP 8503508 T		16-04-1996
			WO 9411467 A		26-05-1994
			AU 3336893 A		19-07-1993
			WO 9312207 A		24-06-1993
			US 5749928 A		12-05-1998
			US 5266083 A		30-11-1993
			AT 121764 T		15-05-1995
			DE 68922406 D		01-06-1995
			DE 68922406 T		31-08-1995
			DK 112591 A		12-06-1991
			EP 0451207 A		16-10-1991
			ES 2074156 T		01-09-1995
			JP 4504133 T		23-07-1992
			WO 9007561 A		12-07-1990
			US 5215652 A		01-06-1993

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 16632 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; ITO TAKAAKI (JP); IGARASI KOUHEI (JP); KINUGA) 9 mai 1997 (1997-05-09) & EP 0 859 132 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 août 1998 (1998-08-19) revendications 5-8; figure 8	1, 11-15
A	EP 0 341 832 A (JOHNSON MATTHEY INC) 15 novembre 1989 (1989-11-15) cité dans la demande page 2, ligne 43 - page 4, ligne 9; figure 1	1, 12-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 098 (C-106), 8 juin 1982 (1982-06-08) & JP 57 030522 A (TSUCHIYA MFG CO LTD), 18 février 1982 (1982-02-18) abrégé	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 juillet 1997 (1997-07-31) & JP 09 079024 A (TOYOTA MOTOR CORP), 25 mars 1997 (1997-03-25) abrégé	
A	US 5 501 714 A (VALENTINE JAMES M ET AL) 26 mars 1996 (1996-03-26)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5501714 A		US 5034020 A	23-07-1991

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

5

09/720362
 5500
 Translation

Applicant's or agent's file reference R 98085 / AB	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR99/01378	International filing date (day/month/year) 10 June 1999 (10.06.99)	Priority date (day/month/year) 22 June 1998 (22.06.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC F01N 3/027		
Applicant RHODIA CHIMIE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 30 December 1999 (30.12.99)	Date of completion of this report 23 October 2000 (23.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/01378

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☒ the international application as originally filed.

☒ the description. pages 1-15 . as originally filed.

pages _____ . filed with the demand.

pages _____ . filed with the letter of _____ .

pages _____ . filed with the letter of _____ .

☒ the claims. Nos. _____ . as originally filed.

Nos. _____ . as amended under Article 19.

Nos. _____ . filed with the demand.

Nos. 1-25 . filed with the letter of 23 June 2000 (23.06.2000) .

Nos. _____ . filed with the letter of _____ .

☒ the drawings. sheets/fig 1/4-4/4 . as originally filed.

sheets/fig _____ . filed with the demand.

sheets/fig _____ . filed with the letter of _____ .

sheets/fig _____ . filed with the letter of _____ .

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description. pages _____

☐ the claims. Nos. _____

☐ the drawings. sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/01378

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-25	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-25	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-25	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. In view of the subject matter of the invention, the requirement of industrial applicability (PCT Article 33(4)) is clearly fulfilled.

2. Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0758713

D2: WO-A-9728358

3. Claim 1

3.1 Novelty

Document D1, which is considered to be the prior art closest to the subject matter of Claim 1, describes (the references between parentheses apply to said document):

*A **method** for treating carbon particles by means of combustion, said carbon particles being collected on a filter (7) placed in an exhaust circuit (3) of an internal combustion engine (1) (see the abstract and Figure 1) characterised in that*

the combustion of said particles is carried out by contacting same with a gas mixture containing at least nitrogen dioxide generated within the exhaust circuit of said engine (see column 4, line 50 to column 5, line 9; column 6, lines 56-58; column 7, lines 52-56).

The subject matter of Claim 1 therefore differs from that of document D1 in that, *prior to combustion, said particles are seeded with at least one oxidation catalyst for oxidising same.*

The subject matter of Claim 1 is therefore novel (PCT Article 33(2)).

3.2 Inventive step

- a. The objective problem which a person skilled in the art would aim to solve is that of lowering the combustion temperature of the carbon particles.
- b. Document D2 describes a method for lowering the combustion temperature of the carbon particles collected on the filter by introducing a platinum group metal catalyst (see page 9, lines 7-20; page 10, lines 11-19; page 28, lines 3-17) into the exhaust gas. Figures 1-3 clearly show that the carbon particles have already been associated with the oxidation catalyst before they are introduced into the filter (30). In other words, the oxidation catalyst is seeded prior to combustion of the particles (see page 11, lines 21-24). Moreover, the wish to optimise the operating temperature by reducing the "balance point" (lowering the combustion temperature of the carbon particles) of

the filter (30) is clearly indicated in document D2 (see page 16, lines 1-27). Document D2 therefore describes a method for preparing for (thus a method performed prior to) combustion of carbon particles. What is more, document D1 in fact describes a method for burning these carbon particles using nitrogen dioxide generated within a conversion catalyst located upstream from the filter.

- c. Combining documents D1 and D2 is obvious, as it provides a solution to the stated problem. The method obtained by combining these documents is identical to the method of Claim 1 and the results obtained are also identical, since identical means give rise to identical results. The value of the temperature reduction does not come into play here, as a person skilled in the art would first of all combine documents D1 and D2, then carry out trials and tests to optimise the resulting method depending on the specifications.
- d. Were unexpected technical results actually to occur, said results would either also be obtained using the method resulting from the combination of documents D1 and D2, or would be the results of additional or particular steps with respect to the method resulting from the combination of documents D1 and D2 and, as such, would also be additional or particular steps with respect to the method of Claim 1. At present, Claim 1 does not contain any features which enable a distinction to be made, at this level, with respect to the method derived from the combination of documents D1 and D2.
- e. In conclusion, the method as per Claim 1 is not

based on an inventive step under the terms of PCT Article 33(3)).

4. Dependent Claims

Dependent Claims 2 to 25 do not contain any features which, in combination with the features of any one of the claims to which they refer, might define subject matter which fulfils the requirements of the PCT concerning inventive step (PCT Article 33(3)) for the following reasons:

a. Claims 2 to 6

The features of these claims, which refer to the types of oxidation catalysts that could be used, as well as to the uses thereof in the method, are known per se from the prior art and, in particular, from document D2 (see page 28, line 3 to page 31, line 5). Said features cannot, therefore, involve any inventive step whatsoever.

b. Claims 7 to 9

The features of these claims are known per se from document D2 (page 28, paragraph 1).

c. Claim 10

The features of Claim 10 are known per se from document D2 (see page 17, lines 15-24).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/01378

d. Claim 11

The features of Claim 11 are known per se from document D1 (see column 17, lines 24-44).

e. Claims 12 to 25

The features of these claims are known per se from D1 and/or D2 or are straightforward alternatives to the methods set out in these documents.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/01378

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not indicate the relevant prior art disclosed in documents D1 and D2, nor does it cite these documents.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/01378

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

With a view to clarity and consistency of terminology (PCT Rule 10.2), if the term "oxidation" of the particles is intended to mean "combustion", and vice versa, then only one of these two terms should be used to describe the invention.

CLAIMS

1. Process for the combustion treatment of
5 carbonaceous particles collected on a filter situated
in an exhaust circuit of an internal combustion engine,
characterized in that the combustion of the said
particles is brought about by contacting them with a
gas mixture comprising at least nitrogen dioxide
10 generated within the exhaust circuit of the said
engine, the said particles having been seeded prior to
their combustion with at least one catalyst of their
oxidation.

2. Process according to claim 1,
15 characterized in that the catalyst for oxidizing the
said particles comprises at least one element selected
from transition metals, alkali metals and alkaline
earth metals, such as manganese, iron, copper, sodium,
nickel and scandium, and the rare earth metals.

20 3. Process according to either of claims 1
and 2, characterized in that the catalyst for oxidizing
the said particles is a compound containing at least
one rare earth.

4. Process according to claim 3,
25 characterized in that the rare earth is selected from
cerium, yttrium, neodymium, gadolinium, praseodymium,
lanthanum and mixtures thereof.

5. Process according to claim 3 or 4,

characterized in that the compound containing at least one rare earth comprises cerium in a mixture with at least one other element selected from zirconium, alkali metals, alkaline earth metals and transition elements, such as the elements of groups IB, VIIA and VIII of the Periodic Table, especially copper, manganese and iron.

6. Process according to one of claims 2 to 5, characterized in that the element(s) are present in the catalyst independently of one another in the form of their respective oxide or otherwise.

7. Process according to one of claims 1 to 6, characterized in that the oxidation catalyst seeded at the level of the carbonaceous particles is incorporated therein via the introduction into the fuel of one of its derivatives such as a salt, sol or organic complex.

8. Process according to one of claims 1 to 6, characterized in that the oxidation catalyst is seeded at the level of the soots via its introduction alternatively into the air at the intake of the engine, or into the exhaust gas recirculation (EGR) circuit, or at the exhaust itself upstream of the particle filter.

9. Process according to one of claims 1 to 8, characterized in that the amount of oxidation catalyst seeded at the level of the carbonaceous particles is between 0.1% and 30%, preferably between 0.1% and 15%, expressed by weight of the catalytic element relative to the weight of the soot.

10. Process according to claim 9,
characterized in that the amount of oxidation catalyst
is at least 0.5% and, preferably, at least 2% expressed
by weight of the catalytic element relative to the
5 weight of the soot.

11. Process according to one of claims 1 to
10, characterized in that the concentration of nitrogen
dioxide required for the combustion of the said
carbonaceous particles is adjusted by a change in the
10 control of the engine, performed continuously or
discontinuously so as to induce the burning of the
soots collected on the filter.

12. Process according to one of claims 1 to
10, characterized in that the concentration of nitrogen
15 dioxide required for the combustion of the said
carbonaceous particles is generated catalytically.

13. Process according to one of claims 1 to
10 and 12, characterized in that the nitrogen dioxide
is generated by catalytic conversion of nitrogen
20 monoxide.

14. Process according to claim 13,
characterized in that the conversion of the nitrogen
monoxide to nitrogen dioxide is performed in a step
prior to the oxidation of the carbonaceous particles.

25 15. Process according to claim 14,
characterized in that the conversion of the nitrogen
monoxide to nitrogen dioxide is performed upstream of
the filter containing the carbonaceous particles to be

oxidized.

16. Process according to claim 14 or 15, characterized in that the conversion of the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide is performed by contacting
5 the exhaust gas with a conversion catalyst, CC, for converting the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide, which is present on a support which is situated upstream of the filter containing the carbonaceous particles to be oxidized and through which the said
10 exhaust gas passes.

17. Process according to one of claims 1 to 10 and 12 and 13, characterized in that the conversion of the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide is performed concomitantly with the oxidation of the
15 carbonaceous particles by the nitrogen dioxide thus formed.

18. Process according to claim 17, characterized in that the catalytic conversion of the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide is carried out at
20 the level of the filter on which the carbonaceous particles to be oxidized are collected.

19. Process according to claim 18, characterized in that the catalyst permitting the conversion of the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide
25 is present at the level of the filter containing the carbonaceous particles to be oxidized.

20. Process according to one of claims 10 and 12 to 19, characterized in that the catalyst for

[illegible]

1

converting the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide is selected from those based on platinum, palladium, ruthenium, rhodium and their mixtures such as metal oxides of the platinum group, for instance rhodium
5 oxide, Rh_2O_3 or the like as well as simple oxides or mixed oxides such as transition metal oxides such as those based on cerium and/or manganese, such as CeO_2 , Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ and the perovskite systems.

10 21. Process according to claim 20, characterized in that the catalyst is deposited on a support of the alumina, titanium, silica or zeolite type in a pure or doped form.

 22. Process according to claim 21,
15 characterized in that the catalyst for converting the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide is based on platinum deposited on a lanthanum-doped titanium oxide.

 23. Process according to one of claims 12 to 22, characterized in that the catalyst for converting
20 the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide is combined with a so-called NO_x trap system.

 24. Process according to claim 23, characterized in that the system is a composition comprising a support based on an oxide of cerium, an
25 oxide of zirconium and an oxide of scandium or of a rare earth other than cerium and an active phase based on manganese and on at least one other element, selected from alkali metals, alkaline earth metals and

rare earth metals or a composition comprising a supported phase containing manganese and at least one other element selected from terbium, gadolinium, europium, samarium, neodymium and praseodymium and a
5 support based on cerium oxide or a mixture of cerium oxide and zirconium oxide.

25. Process according to one of claims 1 to 10 and 12 to 22, characterized in that the nitrogen dioxide is generated by passing the exhaust gases
10 through a support on which is deposited at least one catalyst for converting the nitrogen monoxide to nitrogen dioxide so as to generate nitrogen dioxide which is subsequently transported by the exhaust gases to a metal filter comprising the carbonaceous particles
15 to be oxidized, which filter is located downstream of the support and at a distance sufficient for the nitrogen dioxide coming into contact with the said carbonaceous particles to be present in an amount sufficient to ensure their effective oxidation.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :

F01N 3/02, C10L 10/06

A1

(11) Numéro de publication internationale :

WO 99/67509

(43) Date de publication internationale: 29 décembre 1999 (29.12.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01378

(22) Date de dépôt international: 10 juin 1999 (10.06.99)

(30) Données relatives à la priorité:

98/07859

22 juin 1998 (22.06.98)

FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA CHIMIE (FR/FR); 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BLANCHARD, Gilbert (FR/FR); 5, allée des Acacias, F-60330 Lagny le Sec (FR). MUSTEL, William (FR/FR); 15, rue Féron, F-95160 Montmorency (FR). SEGUELONG, Thierry (FR/FR); 8, rue Rouget de Lisle, F-92800 Puteaux (FR).

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR TREATING BY COMBUSTION CARBON-CONTAINING PARTICLES IN AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST CIRCUIT(54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT PAR COMBUSTION DES PARTICULES CARBONEES DANS UN CIRCUIT D'ECHAPPEMENT D'UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE

(57) Abstract

The invention concerns a method for treating by combustion carbon-containing particles collected on a filter placed in an internal combustion engine exhaust circuit characterised in that said particle combustion is carried out by contacting them with a gas mixture comprising at least nitrogen dioxide generated inside said engine exhaust circuit, said particles having been seeded prior to being burnt by at least an oxidation catalyst converter.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : F01N 3/02, C10L 10/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/67509 (43) Date de publication internationale: 29 décembre 1999 (29.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01378 (22) Date de dépôt international: 10 juin 1999 (10.06.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/07859 22 juin 1998 (22.06.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BLANCHARD, Gilbert [FR/FR]; 5, allée des Acacias, F-60330 Lagny le Sec (FR). MUSTEL, William [FR/FR]; 15, rue Féron, F-95160 Montmorency (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget de Lisle, F-92800 Puteaux (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, HU, JP, KR, MX, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR TREATING BY COMBUSTION CARBON-CONTAINING PARTICLES IN AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST CIRCUIT (54) Titre: PROCEDE DE TRAITEMENT PAR COMBUSTION DES PARTICULES CARBONEES DANS UN CIRCUIT D'ECHAPPEMENT D'UN MOTEUR A COMBUSTION INTERNE (57) Abstract <p>The invention concerns a method for treating by combustion carbon-containing particles collected on a filter placed in an internal combustion engine exhaust circuit characterised in that said particle combustion is carried out by contacting them with a gas mixture comprising at least nitrogen dioxide generated inside said engine exhaust circuit, said particles having been seeded prior to being burnt by at least an oxidation catalyst converter.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCÉDÉ DE TRAITEMENT PAR COMBUSTION DES PARTICULES
CARBONÉES DANS UN CIRCUIT D'ÉCHAPPEMENT D'UN MOTEUR À
COMBUSTION INTERNE

5

La présente invention a pour objet un procédé pour réduire les émissions nocives des moteurs à combustion interne et limiter significativement leurs rejets carbonés.

Elle concerne plus particulièrement l'utilisation conjointe d'au
10 moins un catalyseur d'oxydation desdites particules carbonées et de dioxyde d'azote pour la combustion des matières carbonées issues de moteurs à combustion interne.

Lors de la combustion des carburants, les produits carbonés ou hydrocarbonés forment dans leurs produits de combustion, des particules
15 carbonées également désignées dans la suite de la description sous l'expression de "suie(s)" qui sont réputées nocives tant pour l'environnement que pour la santé. Par ailleurs, ces suies se déposent sur l'ensemble des parois internes du moteur et peuvent occasionner des dysfonctionnements en particulier dans les turbocompresseurs.

20 En conséquence, il est recherché depuis longtemps des techniques qui permettent de réduire l'émission de ces particules carbonées. Cette recherche est par ailleurs concomitante avec la nécessité de ne pas augmenter l'émission de monoxyde de carbone et de gaz nocifs et mutagènes, tels que les oxydes d'azote.

25 De très nombreuses solutions ont été proposées pour réduire ces émissions carbonées.

Parmi ces solutions, la technique la plus couramment retenue consiste à adapter dans les circuits d'échappement un filtre susceptible
30 d'arrêter la totalité ou une très forte proportion des particules carbonées engendrées par la combustion des divers combustibles. Il a ainsi été réalisé des filtres qui installés dans les circuits d'échappement permettent de réduire d'au moins 85 % en masse les émissions de suies.

Le problème à résoudre a alors été déplacé au niveau de ces filtres. En s'accumulant progressivement dans les filtres, les suies provoquent
35 dans un premier temps, une augmentation de perte de charge et, dans un second temps, un début d'obturation qui conduit à une perte de performances du moteur à combustion interne.

Les efforts de recherche se sont alors portés sur le brûlage de suies collectées par ces filtres.

Cette opération dite de brûlage est extrêmement délicate à prévoir et à mettre en œuvre.

5 On peut provoquer la combustion des suies de manière intermittente soit par un chauffage électrique soit par un brûleur ou toute autre technique utilisant une source d'énergie externe.

 Une autre solution consiste à puiser la chaleur nécessaire à l'allumage de ces suies dans le moteur lui-même de manière à chauffer les
10 suies accumulées dans le filtre et ipso facto à provoquer leur inflammation (température de l'ordre de 500-600°C).

 On a également proposé d'introduire des précurseurs de catalyseur d'inflammation dans les différents carburants, de manière à abaisser la température de l'inflammation des suies.

15 Une autre solution vise à utiliser des catalyseurs d'oxydation à base de métaux nobles déposés sur des supports à base d'alumine ou titane. Ils permettent de faciliter à basse température, l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures gazeux émis par les moteurs diesel. Le rejet de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures imbrûlés dès 300°C, est ainsi réduit
20 de façon significative de l'ordre de 80 à 90 %. Toutefois, il est important de noter que ces catalyseurs n'ont aucune action d'oxydation de la partie carbonée des suies et présentent de plus l'inconvénient de rejeter dans l'atmosphère des quantités non négligeables d'acide nitrique qui provoquent une augmentation des pluies acides nocives pour l'homme et l'environnement. Or comme
25 mentionné précédemment, la recherche d'une solution pour la combustion des suies est concomitante avec la nécessité de ne pas augmenter l'émission de monoxyde de carbone et celle de gaz réputés mutagènes et toxiques comme les oxydes d'azotes.

 Une des solutions à ce jour les plus intéressantes consiste à
30 ajouter directement aux carburants un additif dérivant de métaux de transition, d'alcalins d'alcalino-terreux et/ou de terres rares (EP 05 99 717). On améliore ainsi significativement la combustion de ces suies. Toutefois pour que

l'oxydation de ces suies soit optimale, il demeure nécessaire que la température des gaz à traiter soit au moins de l'ordre de 300°C.

Une autre solution proposée, met à profit la composition des gaz d'échappement issus des moteurs diesels. Généralement, ces gaz comprennent en quantités significatives des oxydes d'azote (NO, NO₂), de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'eau et le cas échéant du dioxyde de soufre. C'est ainsi que le brevet EP 341 832 propose de convertir ce monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par oxydation catalytique et d'utiliser le dioxyde d'azote ainsi généré comme agent oxydant des particules de carbone accumulées sur le filtre. Toutefois, les conditions de température dans laquelle la combustion intervient sont étroites. Elles sont limitées à une température comprise entre 250°C et 400°C. Enfin, il apparaît que la vitesse de la réaction d'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote est diminuée de manière non négligeable par le dioxyde de soufre et lorsque le rapport entre les oxydes d'azote (NO + NO₂) et le carbone formé par le moteur est insuffisant.

La présente invention a plus particulièrement pour objet de proposer un nouveau procédé de traitement permettant précisément d'optimiser la combustion des particules carbonées dans une gamme de températures significativement élargie.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.

De manière inattendue, les inventeurs ont en effet constaté que lorsque l'oxydation des suies par du dioxyde d'azote est conduite en présence d'un catalyseur d'oxydation des suies, encore désigné ci-après sous la

dénomination "COS", il est possible de réaliser leur combustion dans une gamme de températures significativement élargie.

La combustion des particules est avantageusement réalisée à une température inférieure à celle nécessaire à la combustion des particules simplementensemencées par un catalyseur d'oxydation. Cette température de combustion par du dioxyde d'azote est également inférieure à celle nécessaire à la combustion de particules nonensemencées.

Le procédé revendiqué rend également possible la combustion des particules dans un large intervalle de température qui correspond à celui rencontré pour les gaz d'échappement moteurs Diesel. Ainsi, contrairement à d'autres procédés, le procédé de l'invention est efficace à très basse température d'échappement, c'est-à-dire à moins de 250°C et en particulier dans la gamme 200-250°C. Toutefois, il demeure également efficace à des températures dépassant 400°C.

15

Par particulesensemencées avec un catalyseur d'oxydation, on entend couvrir au sens de l'invention des particules carbonées dans lesquelles et/ou sur lesquelles est dispersé, sous la forme de très fines particules, le catalyseur d'oxydation des suies, COS. Dans le cadre de l'invention, les particules carbonées possèdent la particularité d'être déjà associées au catalyseur d'oxydation lorsqu'elles sont mises en présence du dioxyde d'azote.

20

En ce qui concerne le catalyseur d'oxydation COS, il comprend au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, les alcalins, les alcalino-terreux tels que le manganèse, le fer, le cuivre, le sodium, le nickel, le scandium et les terres rares. Ces éléments y sont de préférence incorporés sous la forme de leurs oxydes. Le catalyseur peut bien entendu comprendre plusieurs éléments, chaque élément pouvant être présent, indépendamment l'un de l'autre, sous la forme de son oxyde correspondant ou non.

25

Selon un mode préféré de l'invention, le catalyseur d'oxydation est un composé contenant au moins une terre rare.

30

Sous l'expression de "terre rare" on entend désigner les éléments dont le numéro atomique est compris entre 57 et 71 ainsi que l'yttrium.

Les terres rares et notamment les oxydes de terres rares comme en particulier ceux du cérium catalysent en effet efficacement l'oxydation des matières carbonées.

En ce qui concerne la terre rare, celle-ci peut être plus particulièrement choisie parmi le cérium, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le praséodyme, le lanthane et leurs mélanges. Le cérium, le lanthane, le néodyme, l'yttrium, le praséodyme et leurs mélanges, sont particulièrement préférés. Dans le cas particulier des mélanges de terres rares, il est préférable que le cérium et/ou le lanthane soient majoritaires.

On peut également utiliser dans le cadre de cette invention, un composé contenant au moins une terre rare qui comprend au moins du cérium en mélange avec un ou plusieurs autres éléments.

A titre représentatif de cet autre élément, on peut mentionner plus particulièrement le zirconium, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition, comme les éléments des colonnes IB, VIIA et VIII de la classification périodique notamment le cuivre, le manganèse et le fer.

Pour l'ensemble de l'exposé, la classification périodique est celle publiée dans le supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1, janvier 1996.

Dans leur fonction catalytique, ces métaux sont de préférence sous la forme de leurs oxydes.

Le catalyseur d'oxydation COS,ensemencé au niveau des suies est avantageusement incorporé dans celles-ci via l'introduction, d'un de ses dérivés tels qu'un sel, sol ou complexe organique dans le carburant.

Au sens de l'invention, on entend désigner par "sol" une suspension colloïdale organique à base d'au moins un des éléments précités.

Convienent tout particulièrement à l'invention les sols organiques décrits dans les demandes EP 671 205, EP 737 236 et WO 97/19022. Pour ce qui est de la préparation de ces sols on se reportera également à l'enseignement de ces titres.

Une autre possibilité consiste à introduire le catalyseur COS sous diverses formes soit dans l'air à l'admission du moteur soit dans le circuit de recirculation des gaz d'échappement (RGE) soit à l'échappement lui-même en amont du filtre à particules.

5 Avantageusement, on détermine la quantité en catalyseur d'oxydation COS, à introduire dans le moteur de manière à ce que sa teneur atteigne au niveau des particules carbonées un niveau compris entre environ 0,1 % et 30 %, de préférence entre 0,1 et 15% exprimée en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie. Avantageusement cette teneur est
10 d'au moins 0,5 % et de préférence au moins 2 %.

En ce qui concerne le dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées, sa concentration doit être suffisante pour pouvoir promouvoir l'oxydation des particules carbonées.

15 Comme mentionné précédemment, les gaz d'échappement émis par les moteurs à combustion peuvent comprendre outre les particules carbonées, des hydrocarbures imbrûlés, du monoxyde d'azote, de l'oxygène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du dioxyde d'azote et éventuellement du dioxyde de soufre.

20 Naturellement, le monoxyde d'azote est présent en proportion majoritaire par rapport au dioxyde d'azote.

En conséquence la concentration en NO_2 à l'échappement doit être suffisante pour rendre possible l'oxydation des particules carbonées, un défaut de NO_2 conduisant à une oxydation partielle des suies et donc à une
25 accumulation progressive dans le filtre.

Selon une première variante de l'invention, on peut envisager d'ajuster la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées par un changement de réglage du moteur opéré de façon continue ou discontinue de manière à forcer le brûlage des suies
30 collectées sur le filtre.

Selon une seconde variante qui est à ce jour la variante préférée, la quantité en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion des particules

carbonées est générée par voie catalytique. Elle est obtenue par conversion catalytique du monoxyde d'azote.

Tout catalyseur connu pour convertir le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote peut être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention.

5 Il peut notamment être fait usage des catalyseurs déjà utilisés dans le secteur automobile pour la conversion catalytique des gaz d'échappement.

A titre illustratif de ceux-ci on peut notamment citer ceux à base de platine, palladium, ruthénium, rhodium et leurs mélanges comme les oxydes métalliques du groupe du platine tel que l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 ou
10 analogue. Conviennent également des oxydes simples ou mixtes tels que les oxydes de métaux de transition et plus particulièrement ceux à base de cérium et/ou de manganèse comme CeO_2 , Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et les systèmes pérovskites.

Ces métaux peuvent être déposés sur des supports de type
15 alumine, titane, silice, zéolithes sous une forme pure ou dopée.

A titre illustratif de ce type de catalyseur on peut plus particulièrement citer un catalyseur à base de platine déposé sur un oxyde de titane dopé au lanthane. Ce type de catalyseur est commercialisé par Rhodia (WO 97/49481).

20

La conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par voie catalytique peut être effectuée selon deux modes de réalisation. Elle peut être effectuée soit préalablement à l'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote ainsi formé ou de manière concomitante à l'oxydation des
25 particules carbonées.

Selon le premier mode de réalisation, on réalise la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote préalablement à l'oxydation des particules carbonées. Elle est alors effectuée en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder. Pour se faire, on met en contact le gaz
30 d'échappement contenant le monoxyde d'azote avec un catalyseur de conversion CC, placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder. Ce catalyseur de conversion, CC, du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est déposé sur un support placé en amont du filtre contenant les

particules carbonées à oxyder et à travers duquel passe ledit gaz d'échappement avant d'entrer en contact avec le filtre comportant lesdites particules. Selon ce mode de réalisation, le support et le filtre sont agencés en série.

5 Dans un tel cas, il est souhaitable que la distance les séparant ne soit pas trop importante de manière à prévenir la manifestation de l'équilibre thermodynamique entre le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote qui tendrait à régénérer le monoxyde d'azote. Il est clair que cet ajustement relève des compétences de l'homme de l'art.

10

Dans un second mode de réalisation de l'invention, la conversion catalytique du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est réalisée directement au niveau du filtre sur lequel sont collectées les particules carbonées. Le catalyseur nécessaire à la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote
15 est donc dans ce cas particulier présent au niveau du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

Le catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote peut être mis en œuvre sous la forme d'une couche appliquée à la surface d'un support. Ce mode d'application est plus particulièrement privilégié
20 lorsque la conversion est effectuée préalablement à l'oxydation des particules carbonées.

On peut également envisager de mettre en œuvre ce catalyseur de conversion sous une forme particulière notamment sous forme de granulés, de billes et de cylindres. Cette seconde formulation est plus particulièrement
25 appropriée lorsque la conversion de monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et l'oxydation des particules carbonées par ce dioxyde d'azote sont réalisées de manière concomitante à la surface du filtre à particules carbonées à oxyder.

Un troisième mode de réalisation de l'invention, consiste à
30 associer au catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote un système dit piège à NOx. Il s'agit d'un système catalytique capable d'oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote puis d'adsorber le dioxyde d'azote ainsi formé. Le dioxyde d'azote ainsi stocké n'est relargué que dans des conditions

spécifiques. Ces conditions spécifiques sont en particulier liées à la température et/ou le rapport oxygène/hydrocarbures à l'échappement. (N.TAKAHASHI et al ; Catalysis Today ; N°27, 1996, 63-69). Ces pièges à NOx sont généralement à base de platine et de barium.

5

Selon un mode de réalisation particulier, ce système piège à NOx peut consister en une composition comprenant un support à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de scandium ou de terre rare autre que le cérium et une phase active à base de manganèse et d'au moins un
10 autre élément choisi parmi les alcalins, les alcalinoterreux et les terres rares. Convient également une composition comprenant une phase supportée contenant du manganèse et au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme et un support à base d'oxyde de cérium d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde
15 de zirconium.

Ces systèmes se présentent généralement sous forme de poudres mais peuvent éventuellement être mis en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ils peuvent aussi être utilisés dans des systèmes catalytiques comprenant un
20 revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces systèmes, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

Un tel système piège à NOx peut être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention selon deux modes de réalisation.

Selon un premier mode, on peut envisager de le déposer sur le
25 support comportant le catalyseur de conversion, CC, du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et qui est placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

Selon un second mode de réalisation, ce système de piège à NOx est déposé conjointement avec le catalyseur de conversion, CC, sur le filtre
30 contenant les particules carbonées à oxyder.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le dioxyde d'azote est généré par passage des gaz d'échappement à travers un support de

préférence de monolithe et plus préférentiellement du type "nid d'abeilles en céramique", sur lequel est déposé au moins un catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote, de préférence un catalyseur à base de platine. Le dioxyde d'azote ainsi généré est ensuite transporté par les gaz d'échappement jusqu'au filtre comportant les particules carbonées à oxyder. Ledit filtre est placé en aval du support et à une distance suffisante pour que le dioxyde d'azote entrant en contact avec les particules soit en quantité suffisante pour assurer efficacement leur oxydation.

En ce qui concerne plus particulièrement le filtre à la surface duquel sont fixées les particules carbonées, il peut être de forme et structure conventionnelles. Classiquement, il comprend un ou plusieurs tamis en toile métallique à travers lesquels circulent les gaz d'échappement. Toutefois il peut également s'agir d'un filtre de type "paroi filtrante en céramique" ou "mousse en céramique" ou matériaux fibreux.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement d'effectuer la combustion à une gamme de températures significativement élargie comparativement aux procédés classiques. Les résultats présentés dans les exemples ci-après rendent compte tout particulièrement de cette efficacité.

Les exemples et figures présentés ci-après sont soumis à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

Figures :

Figure 1

Analyse par infrarouge de la composition de gaz d'échappement témoin (avec un catalyseur de conversion de NO en NO₂ et une alumine imprégnée de 15% poids en cérium) en sortie de réacteur.

Figure 2

Analyse par infrarouge de la composition des gaz d'échappement témoin (avec catalyseur de conversion de NO en NO₂ et suies nonensemencées) en sortie de réacteur.

Figure 3

Analyse par infrarouge de la composition de gaz d'échappement ensemencés par un catalyseur COS et mis en présence d'un catalyseur CC, en amont du réacteur.

5

Figure 4

Analyse par infrarouge de la composition de suies ensemencées et issue d'un moteur et mis en présence d'un catalyseur CC en amont du réacteur.

10

MATERIELS

Dans les exemples 1 à 4 présentés ci-après, le catalyseur de conversion, CC, mis en œuvre en entrée du réacteur est un catalyseur de conversion à base de platine déposé sur un oxyde de titane dopé au lanthane (WO 97/49481). Ce type de catalyseur est très efficace pour l'oxydation du NO en NO₂ dès 200°C.

Dans les exemples 1 et 3 l'alumine ou la suie mise en œuvre en sortie du réacteur sont des produits industriels. Dans ces deux exemples l'alumine CONDEA[®] commercialisé par CONDEA CHEMIE ou la suie (réf. ELFLEX 125 de chez CABOT) ont été préalablement imprégnés par le sol organique EOLYS[®] contenant 25 % poids en Ce et commercialisé par Rhodia. Après imprégnation, le produit est ensuite séché à 100°C sous air puis à 250°C sous azote avant d'être mis en œuvre dans l'essai de combustion. La teneur en oxyde de cérium a été maintenue constante à 15 % en poids de l'ensemble.

Dans l'exemple 4, la suie mise en œuvre correspond à une suie collectée (sur banc moteur fonctionnant selon le cycle UDC (European Urban Driving Cycle) dans un filtre à particules. Pour cet essai le gasoil mis en œuvre est additionné par 100 ppm de cérium issu du sol organique EOLYS[®].

Les conditions du test d'oxydation du NO et des suies mis en œuvre pour les exemples 1 à 4 sont identiques et décrites dans l'exemple 1.

L'analyse de la composition des gaz en sortie du réacteur est effectuée par analyse FTIR directement sans condensation des effluents pour

30

éviter un piégeage de HNO_2 ou HNO_3 mais avec une dilution du flux de 30 l/h de mélange réactionnel par 90 l/h d'azote sec pour s'affranchir des interférences de H_2O sur l'analyse Infra Rouge de NO et NO_2 . L'analyseur FTIR utilisé est celui commercialisé par la Société NICOLET.

5

EXEMPLE 1

- Dans cet essai Témoin n° 1 l'ensemble est composé :
- en entrée de 50 mg de catalyseur Pt/TiO₂ dilué dans
10 150 mg de SiC,
- en sortie de 20 mg d'Al₂O₃ imprégné à 15 % CeO₂ dilué dans 150 mg de SiC.

Après stabilisation du système catalytique à 150°C pendant 1 h
15 sous flux du mélange réactionnel NO = 900 ppm, O₂ = 10 %, H₂O = 10 %, complémenté à 100 % par N₂, la température du réacteur est portée de 150 à 400°C à 10°C/mn puis stabilisée à 400°C.

Les résultats reportés sur la figure 1 montrent que :

Dès 220°C le catalyseur Pt/TiO₂ est actif pour l'oxydation de NO
20 en NO₂. Le maximum d'oxydation de NO en NO₂ est de l'ordre de 75 % à 350°C puis se stabilise à 400°C et conduit à un ratio NO₂ = 65 %/NO = 35 %.

On ne note pas de formation de CO, ce qui confirme que l'alumine imprégnée de 15 % CeO₂ est inerte vis à vis des réactions mises en œuvre.

En conséquence, cet essai de référence montre qu'en absence de
25 suie, le catalyseur à base de platine oxyde dès 220°C le NO en NO₂.

EXEMPLE 2

On procède comme à l'exemple 1 en associant dans cet essai
30 Témoin n° 2 :

- en entrée du réacteur : 50 mg de catalyseur Pt/TiO₂ dilué dans 150 mg de SiC,

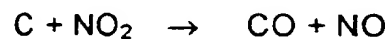
- en sortie du réacteur : 20 mg de suie CABOT dilué dans 150 mg de SiC.

Les résultats reportés sur le graphe de la figure 2 montrent que :

Dès 200°C le catalyseur Pt/TiO₂ oxyde le NO en NO₂ comme
5 dans l'essai témoin de l'exemple 1. Le maximum d'oxydation est observé pour une température de 350°C puis la concentration en NO₂ diminue très rapidement entre 350 et 400°C. A la température du palier à 400°C on ne détecte pas de NO₂ ; la totalité des oxydes d'azote est détectée sous forme de NO.

10 A partir de 380°C, la teneur en CO devient significative ce qui indique un début de combustion lente de la suie CABOT par le NO₂.

Ce second essai témoin montre que dans les conditions de l'application diesel le catalyseur à base de platine oxyde dès 200°C le NO en NO₂ puis à partir de 350°C le NO₂ formé sur la catalyseur est réduit par le
15 carbone de la suie CABOT selon les réactions chimiques



ce qui conduit à l'équilibre à 400°C à un niveau de NO identique à celui d'origine et à une concentration en NO₂ nulle au début du palier puis qui
20 augmente sensiblement au cours du temps.

EXEMPLE 3

- On procède comme à l'exemple 1 en associant dans l'essai
25 n°3 :

en entrée du réacteur 50 mg du catalyseur Pt/TiO₂ dilué dans 150 mg de SiC,

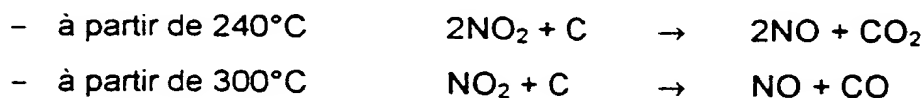
- en sortie du réacteur 20 mg d'une suie CABOT
ensemencée à 15 % poids de CeO₂ par de l'additif EOLYS® dilué dans 150 mg
de SiC.

30 Les résultats reportés sur la figure 3 montrent que :

- à partir de 220°C la conversion de NO en NO₂ débute, vers 240°C on détecte une teneur en NO₂ de l'ordre de 10 ppm.

- à partir de 240°C on ne détecte plus de NO₂ ce qui se traduit par un signal de NO identique à celui observé au palier à 150°C ;
- à partir de 300°C une formation significative de CO est observée, la quantité de CO produite est de l'ordre de 100 ppm à 380°C ;
- 5 - à la température de 400°C l'analyse du gaz sortie réacteur fait apparaître une teneur en CO nulle et une forte oxydation de NO en NO₂.

Cet essai de l'invention montre que l'association d'un catalyseur de conversion et d'une suieensemencée par de l'oxyde de cérium entraîne la combustion de la suie dès 240°C. Les réactions mises en œuvre sont les
10 suivantes :



Ce qui se traduit par une absence de production de NO₂ entre 240 et 400°C.

EXEMPLE 4

On procède comme à l'exemple 3 en associant cette fois dans l'essai n° 4, 50 mg de catalyseur de conversion Pt/TiO₂ et 20 mg de suie issue
20 d'un moteur en substitution de la suie CABOT décrite dans l'exemple 3.

L'analyse de la composition chimique de cette suie collectée dans un filtre à particules monté sur un véhicule diesel fonctionnant avec un gasoil additivé par 100 ppm de l'additif EOLYS commercialisé par Rhodia, montre que la teneur en CeO₂ est de 13,4 % poids par rapport à la suie brute.

25 Les résultats reportés sur la figure 4 confirment les résultats de l'essai n° 4 caractéristique d'un début d'oxydation de NO en NO₂ dès 220°C. Dès lors que la totalité de la suie mise en œuvre dans l'essai est oxydée par le NO₂ produit par le catalyseur amont, la composition de sortie correspond à un ratio NO/NO₂ caractéristique de l'activité du catalyseur Pt/TiO₂.

30 Les résultats obtenus montrent sans ambiguïté que :

- La température d'inflammation des suies est abaissée de façon significative lorsque les particules de carbone contiennent de l'oxyde de

cérium issu d'un additif tel que le produit EOLYS®. En absence de cet additif, la réaction d'oxydation du carbone par le NO₂ produit sur le catalyseur à base de platine placé en amont, se produit à partir de 350°C contre 220°C lorsque la suie contient de l'oxyde de cérium.

- 5 - La concentration en NO₂ en sortie du réacteur contenant l'association en entrée d'un catalyseur d'oxydation et en sortie d'une suie additivée, est très fortement diminuée jusqu'à 400°C. En l'absence d'oxyde de cérium dispersé dans et/ou sur de la suie et/ou en l'absence de suie en aval du catalyseur d'oxydation à base de platine, on détecte majoritairement dans le
- 10 flux réactionnel du NO₂. Dans les conditions d'utilisation sur véhicule ceci se traduirait par un rejet dans l'atmosphère d'acide nitrique.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement par combustion des particules carbonées collectées sur un filtre placé dans un circuit d'échappement d'un moteur à combustion interne caractérisé en ce que la combustion desdites
5 particules est effectuée par leur mise en contact avec un mélange gazeux comprenant au moins du dioxyde d'azote généré au sein du circuit d'échappement dudit moteur, lesdites particules ayant étéensemencées préalablement à leur combustion par au moins un catalyseur d'oxydation de celles-ci.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation desdites particules comprend au moins un élément choisi parmi les métaux de transition, les alcalins, les alcalino-terreux tels que le manganèse, le fer, le cuivre, le sodium, le nickel, le scandium et les terres rares.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation desdites particules est un composé contenant au moins une terre rare.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la terre rare est choisie parmi le cérium, l'yttrium, le néodyme, le gadolinium, le
20 praséodyme, le lanthane et leurs mélanges.
5. Procédé selon la revendication 3 ou 4 caractérisé en ce que le composé contenant au moins une terre rare comprend du cérium en mélange avec au moins un autre élément choisi parmi le zirconium, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition comme les éléments des colonnes
25 IB, VIIA et VIII de la classification périodique, notamment le cuivre, le manganèse et le fer.
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que le ou les élément(s) sont présent(s) dans le catalyseur indépendamment l'un de l'autre sous la forme de leur oxyde respectif ou non.
- 30 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation ensemencé au niveau des particules carbonées y est incorporé via l'introduction d'un de ses dérivés tels qu'un sel, sol ou complexe organique dans le carburant.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le catalyseur d'oxydation estensemencé au niveau des suies via son introduction soit dans l'air à l'admission du moteur, soit dans le circuit de recirculation des gaz d'échappement (RGE) soit à l'échappement lui même en
5 amont du filtre à particules.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la teneur en catalyseur d'oxydationensemencé au niveau des particules carbonées est comprise entre 0,1 % et 30 % de préférence entre 0,1 % et 15 % exprimé en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que la teneur en catalyseur d'oxydation est au moins de 0,5 % et de préférence au moins de 2 % exprimé en poids de l'élément catalytique par rapport au poids de la suie.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées est ajustée par un changement du réglage du moteur opéré de façon continue ou discontinue de manière à forcer le brûlage des suies collectées sur le filtre.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que la concentration en dioxyde d'azote nécessaire à la combustion desdites particules carbonées est générée par voie catalytique.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 caractérisé en ce que l'on génère le dioxyde d'azote par conversion catalytique du monoxyde d'azote.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée dans une étape préliminaire à l'oxydation des particules carbonées.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée en amont du
30 filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée par mise en contact du gaz d'échappement avec un catalyseur de conversion, CC,

du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote présent sur un support qui est placé en amont du filtre contenant les particules carbonées à oxyder et au travers duquel passe ledit gaz d'échappement.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 ou 13
5 caractérisé en ce que la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est effectuée de manière concomitante à l'oxydation des particules carbonées par le dioxyde d'azote ainsi formé.

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce que la
conversion catalytique du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est réalisée au
10 niveau du filtre sur lequel sont collectées les particules carbonées à oxyder.

19. Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le
catalyseur permettant la conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote
est présent au niveau du filtre contenant les particules carbonées à oxyder.

20. Procédé selon l'une des revendications 10 et 12 à 19
15 caractérisé en ce que le catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en
dioxyde d'azote est choisi parmi ceux à base de platine, palladium, ruthénium,
rhodium et leurs mélanges comme les oxydes métalliques du groupe du platine
tel que l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 ou analogue ainsi que les oxydes simples ou
mixtes tels que les oxydes de métaux de transition comme ceux à base de
20 cérium et/ou de manganèse tels CeO_2 , Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$
et les systèmes perovskites.

21. Procédé selon la revendication 20 caractérisé en ce que le
catalyseur est déposé sur un support du type alumine, titane, silice, zéolithe
sous une forme pure ou dopée.

22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé en ce que le
25 catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote est à base
de platine déposé sur de l'oxyde de titane dopé au lanthane.

23. Procédé selon l'une des revendications 12 à 22 caractérisé
en ce qu'on associe au catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en
30 dioxyde d'azote un système dit piège à NO_x .

24. Procédé selon la revendication 23 caractérisé en ce que le
système est une composition comprenant un support à base d'un oxyde de
cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de scandium ou de terre rare

autre que le cérium et une phase active à base de manganèse et d'au moins un autre élément choisi parmi les alcalins, les alcalinoterreux et les terres rares ou une composition comprenant une phase supportée contenant du manganèse et au moins un autre élément choisi parmi le terbium, le gadolinium, l'euporium, le samarium, le néodyme et le praséodyme et un support à base d'oxyde de cérium d'un mélange d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium.

25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 12 à 22 caractérisé en ce qu'on génère le dioxyde d'azote par passage des gaz d'échappement à travers un support sur lequel est déposé au moins un catalyseur de conversion du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote de manière à générer le dioxyde d'azote qui est ensuite transporté par les gaz d'échappement jusqu'à un filtre métallique contenant les particules carbonées à oxyder, localisé en aval du support et à une distance suffisante pour que le dioxyde d'azote entrant en contact avec lesdites particules carbonées soit en quantité suffisante pour assurer efficacement leur oxydation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/FR 99/01378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0758713 A	19-02-1997	JP 9053442 A US 5746989 A	25-02-1997 05-05-1998
WO 9728358 A	07-08-1997	AU 2253597 A	22-08-1997
EP 0835684 A	15-04-1998	JP 10159552 A NO 974706 A	16-06-1998 14-04-1998
WO 9716632 A	09-05-1997	EP 0859132 A	19-08-1998
EP 0341832 A	15-11-1989	US 4902487 A AT 132940 T DE 68925382 D DE 68925382 T DK 233389 A ES 2081301 T GR 3018800 T IE 71167 B JP 1318715 A	20-02-1990 15-01-1996 22-02-1996 15-05-1996 14-11-1989 01-03-1996 30-04-1996 29-01-1997 25-12-1989
JP 57030522 A	18-02-1982	JP 1498270 C JP 63047496 B	29-05-1989 22-09-1988
JP 09079024 A	25-03-1997	NONE	
US 5501714 A	26-03-1996	US 5693106 A US 5584894 A CA 2214216 A EP 0815185 A JP 11502242 T WO 9628524 A BR 9606909 A CA 2210256 A EP 0802960 A WO 9621708 A AU 2656495 A CA 2191755 A EP 0763080 A WO 9533023 A US 5743922 A AU 5602194 A CA 2149035 A EP 0668899 A JP 8503508 T WO 9411467 A AU 3336893 A WO 9312207 A US 5749928 A US 5266083 A AT 121764 T DE 68922406 D DE 68922406 T DK 112591 A EP 0451207 A ES 2074156 T JP 4504133 T WO 9007561 A US 5215652 A	02-12-1997 17-12-1996 19-09-1996 07-01-1998 23-02-1999 19-09-1996 21-10-1997 18-07-1996 29-10-1997 18-07-1996 21-12-1995 07-12-1995 19-03-1997 07-12-1997 28-04-1996 08-06-1994 26-05-1994 30-08-1995 16-04-1996 26-05-1994 19-07-1993 24-06-1993 12-05-1998 30-11-1993 15-05-1995 01-06-1995 31-08-1995 12-06-1991 16-10-1991 01-09-1995 23-07-1992 12-07-1990 01-06-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 99/01378

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5501714 A		US 5034020 A	23-07-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 F01N3/02 C10L10/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 F01N C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 758 713 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 February 1997 (1997-02-19) abstract; figure 1 ---	1-8, 12-23, 25
Y	WO 97 28358 A (PETER HOBLYN JEREMY D ; CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 7 August 1997 (1997-08-07) page 9, line 7 - line 20 page 28, line 3 - page 31, line 5; figures ---	1-8, 12-23, 25
A	---	9, 10
A	EP 0 835 684 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 15 April 1998 (1998-04-15) abstract; figures ---	1, 12-19
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 1999

Date of mailing of the international search report

22/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sideris, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01378

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 16632 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; ITO TAKAAKI (JP); IGARASI KOUHEI (JP); KINUGA) 9 May 1997 (1997-05-09) & EP 0 859 132 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 August 1998 (1998-08-19) claims 5-8; figure 8 ---	1, 11-15
A	EP 0 341 832 A (JOHNSON MATTHEY INC) 15 November 1989 (1989-11-15) cited in the application page 2, line 43 -page 4, line 9; figure 1 ---	1, 12-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 098 (C-106), 8 June 1982 (1982-06-08) & JP 57 030522 A (TSUCHIYA MFG CO LTD), 18 February 1982 (1982-02-18) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 079024 A (TOYOTA MOTOR CORP), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract ---	
A	US 5 501 714 A (VALENTINE JAMES M ET AL) 26 March 1996 (1996-03-26) -----	

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 F01N3/02 C10L10/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 F01N C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 758 713 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 février 1997 (1997-02-19) abrégé; figure 1	1-8, 12-23, 25
Y	WO 97 28358 A (PETER HOBLYN JEREMY D ;CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES INC (US); VALENTI) 7 août 1997 (1997-08-07) page 9, ligne 7 - ligne 20	1-8, 12-23, 25
A	page 28, ligne 3 -page 31, ligne 5; figures	9, 10
A	EP 0 835 684 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 15 avril 1998 (1998-04-15) abrégé; figures	1, 12-19

-/--



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non
considéré comme particulièrement pertinent"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international
ou après cette date"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de
priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une
autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à
une exposition ou tous autres moyens"P" document publié avant la date de dépôt international, mais
postérieurement à la date de priorité revendiquée"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la
date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la
technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe
ou la théorie constituant la base de l'invention"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut
être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité
inventive par rapport au document considéré isolément"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée
ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive
lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres
documents de même nature, cette combinaison étant évidente
pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 septembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/09/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sideris, M

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 16632 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; ITO TAKAAKI (JP); IGARASI KOUHEI (JP); KINUGA) 9 mai 1997 (1997-05-09) & EP 0 859 132 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 août 1998 (1998-08-19) revendications 5-8; figure 8 ---	1, 11-15
A	EP 0 341 832 A (JOHNSON MATTHEY INC) 15 novembre 1989 (1989-11-15) cité dans la demande page 2, ligne 43 -page 4, ligne 9; figure 1 ---	1, 12-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 098 (C-106), 8 juin 1982 (1982-06-08) & JP 57 030522 A (TSUCHIYA MFG CO LTD), 18 février 1982 (1982-02-18) abrégé ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 juillet 1997 (1997-07-31) & JP 09 079024 A (TOYOTA MOTOR CORP), 25 mars 1997 (1997-03-25) abrégé ---	
A	US 5 501 714 A (VALENTINE JAMES M ET AL) 26 mars 1996 (1996-03-26) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No

PCT/FR 99/01378

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0758713 A	19-02-1997	JP 9053442 A US 5746989 A	25-02-1997 05-05-1998
WO 9728358 A	07-08-1997	AU 2253597 A	22-08-1997
EP 0835684 A	15-04-1998	JP 10159552 A NO 974706 A	16-06-1998 14-04-1998
WO 9716632 A	09-05-1997	EP 0859132 A	19-08-1998
EP 0341832 A	15-11-1989	US 4902487 A AT 132940 T DE 68925382 D DE 68925382 T DK 233389 A ES 2081301 T GR 3018800 T IE 71167 B JP 1318715 A	20-02-1990 15-01-1996 22-02-1996 15-05-1996 14-11-1989 01-03-1996 30-04-1996 29-01-1997 25-12-1989
JP 57030522 A	18-02-1982	JP 1498270 C JP 63047496 B	29-05-1989 22-09-1988
JP 09079024 A	25-03-1997	AUCUN	
US 5501714 A	26-03-1996	US 5693106 A US 5584894 A CA 2214216 A EP 0815185 A JP 11502242 T WO 9628524 A BR 9606909 A CA 2210256 A EP 0802960 A WO 9621708 A AU 2656495 A CA 2191755 A EP 0763080 A WO 9533023 A US 5743922 A AU 5602194 A CA 2149035 A EP 0668899 A JP 8503508 T WO 9411467 A AU 3336893 A WO 9312207 A US 5749928 A US 5266083 A AT 121764 T DE 68922406 D DE 68922406 T DK 112591 A EP 0451207 A ES 2074156 T JP 4504133 T WO 9007561 A US 5215652 A	02-12-1997 17-12-1996 19-09-1996 07-01-1998 23-02-1999 19-09-1996 21-10-1997 18-07-1996 29-10-1997 18-07-1996 21-12-1995 07-12-1995 19-03-1997 07-12-1997 28-04-1996 08-06-1994 26-05-1994 30-08-1995 16-04-1996 26-05-1994 19-07-1993 24-06-1993 12-05-1998 30-11-1993 15-05-1995 01-06-1995 31-08-1995 12-06-1991 16-10-1991 01-09-1995 23-07-1992 12-07-1990 01-06-1993

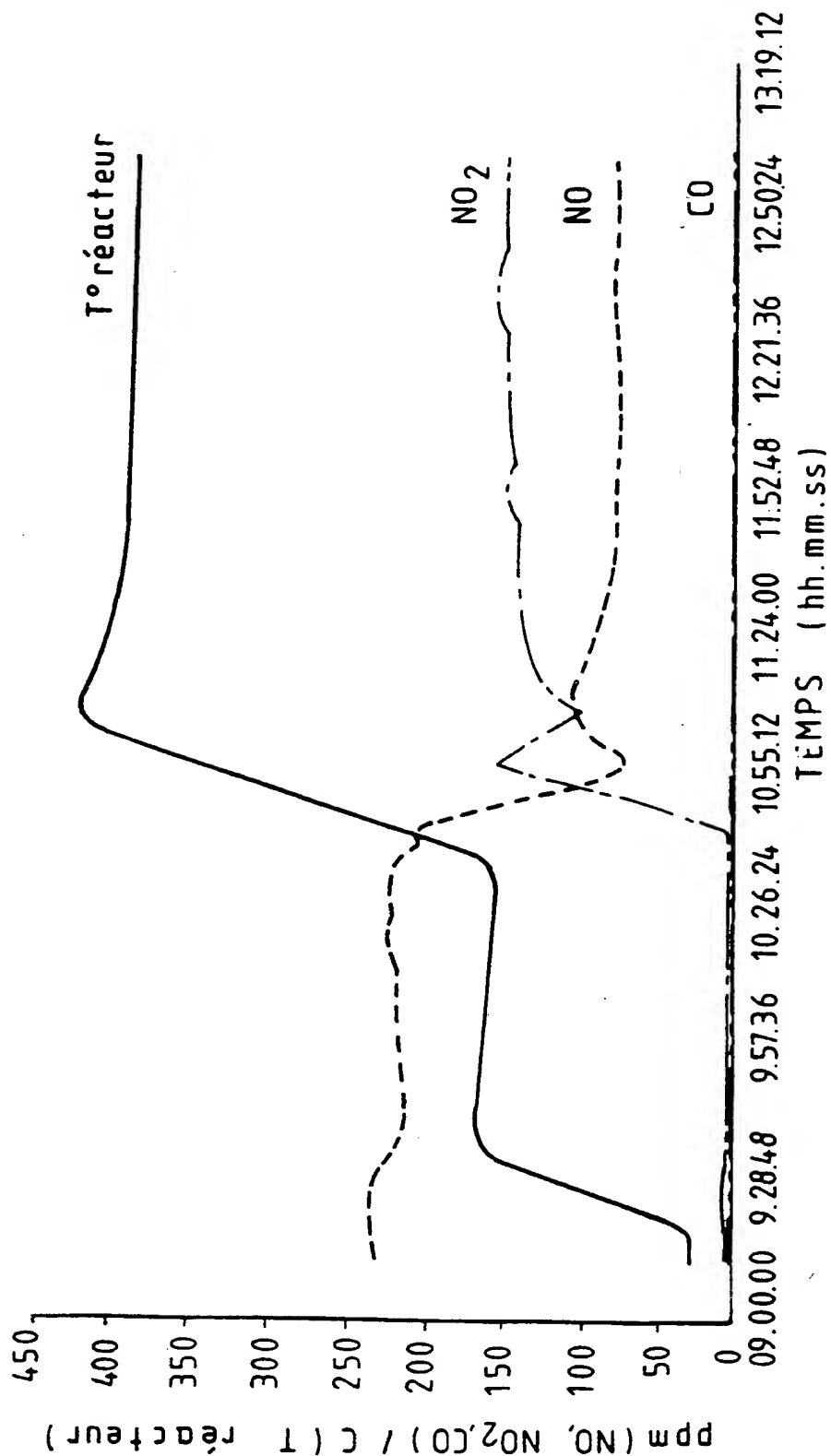
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demo Internationale No

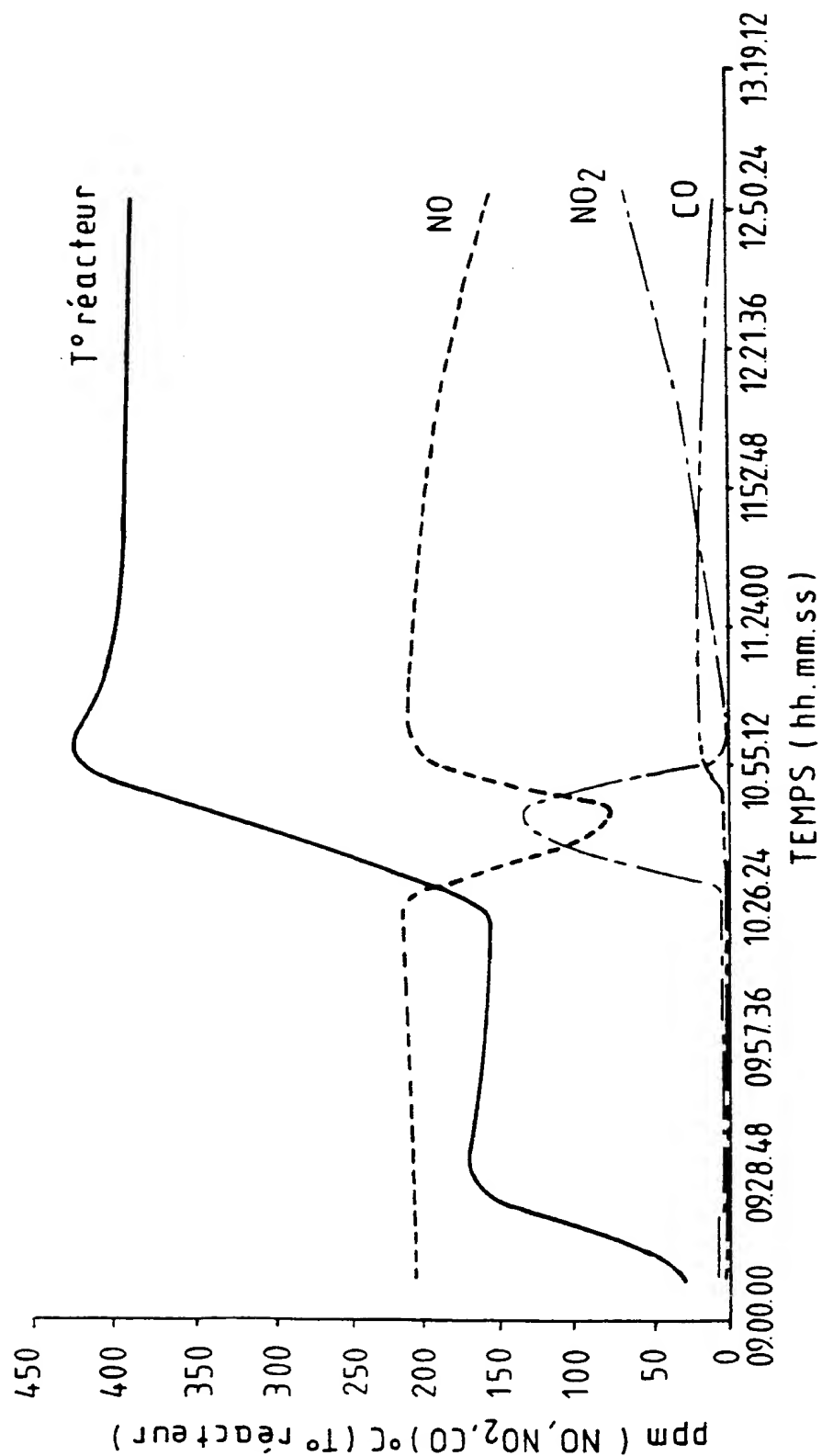
PCT/FR 99/01378

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5501714 A		US 5034020 A	23-07-1991

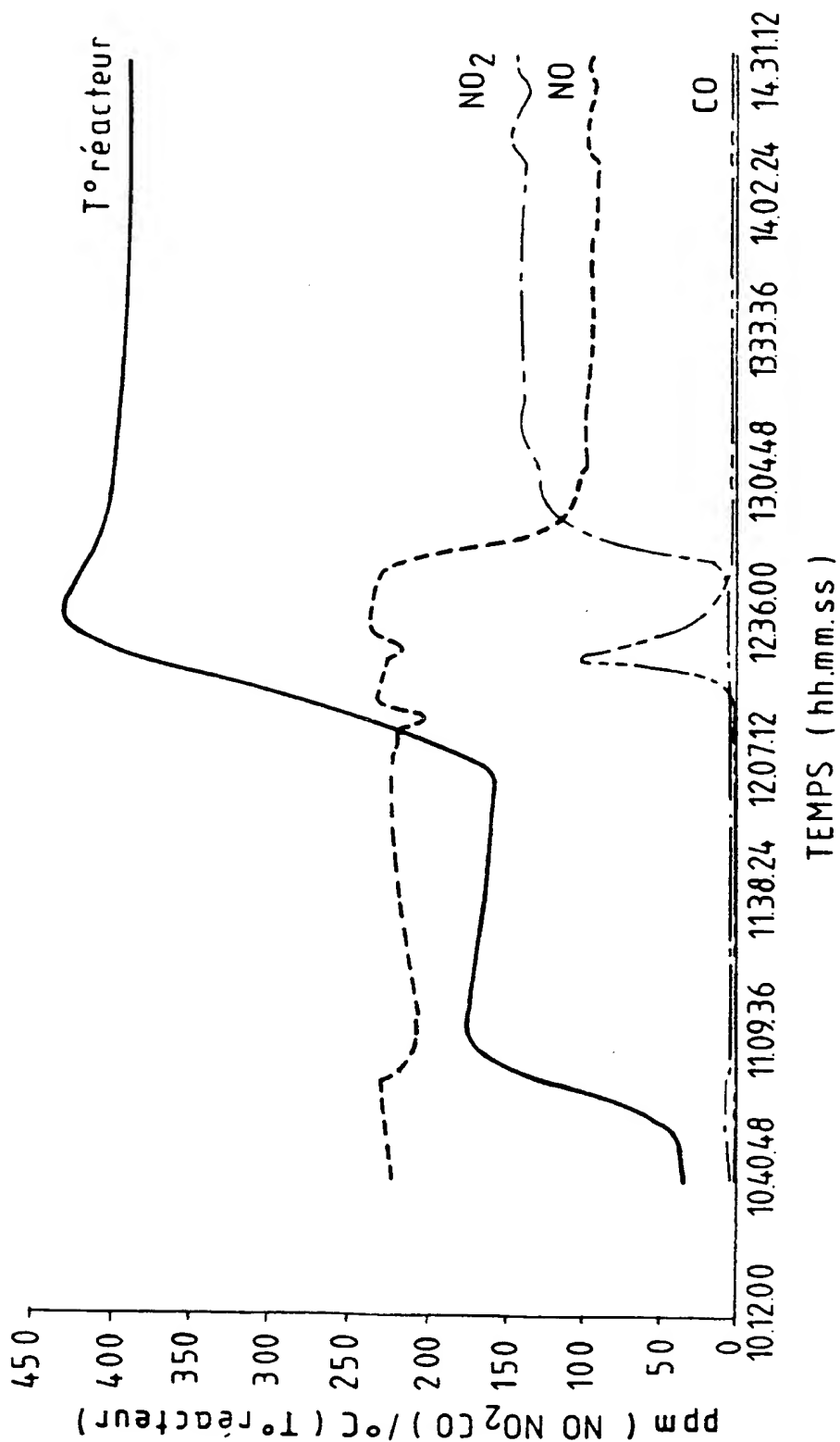
1/4

FIG.1

2 / 4

FIG. 2

3/4

FIG. 3

4 / 4

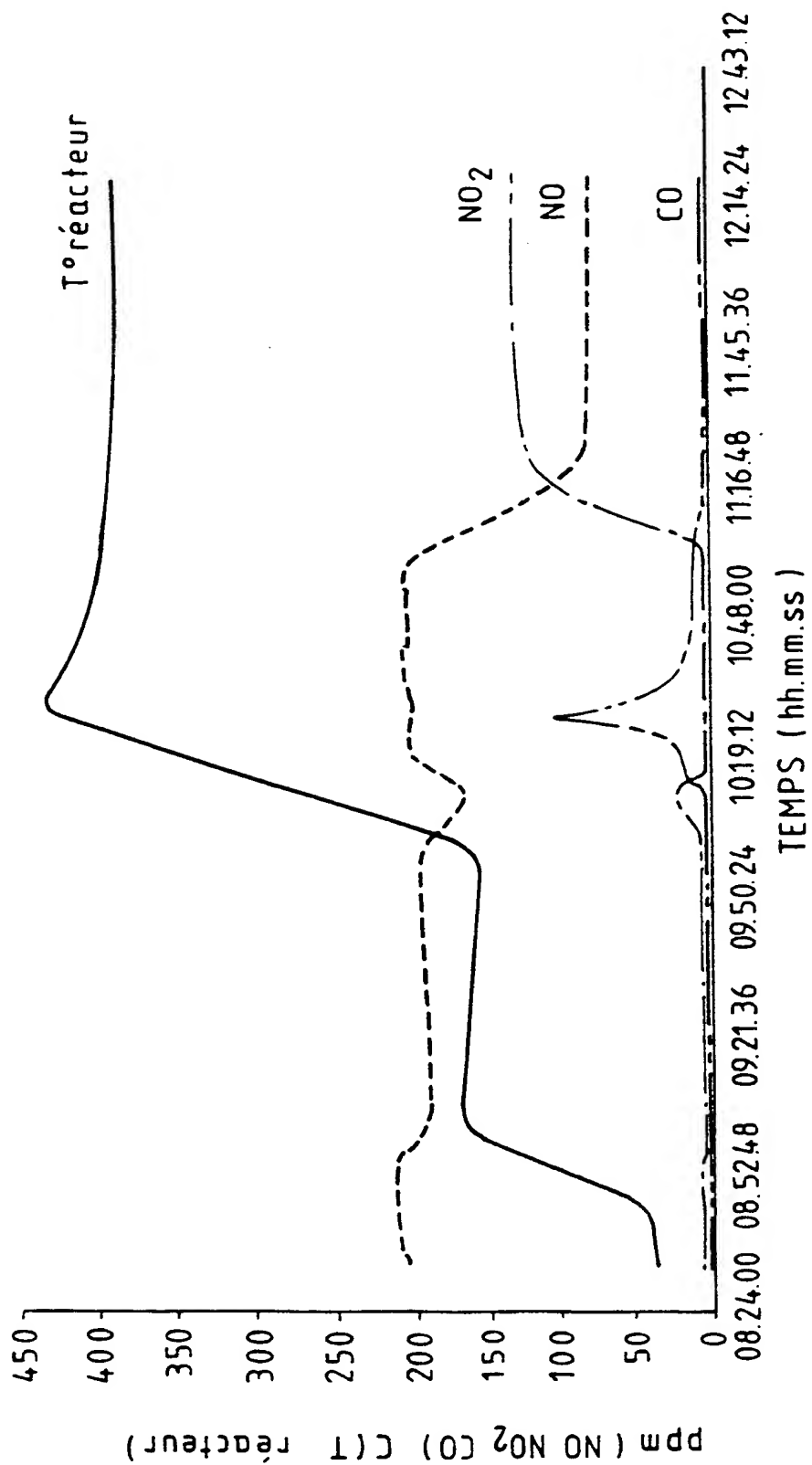


FIG. 4

